

可溶性金属塩, 臭素, ジオキサン触媒によるトルエンの 液相酸素酸化反応

久保田 利 秋・高 井 洋 子

The reaction of the liquid phase oxidation of Toluene with
Oxygen by Soluble Metal, Bromine and Dioxane Catalyst

TOSHIAKI KUBOTA and YŌKO TAKAI

I 緒 論

最近有機酸の製造等のために炭化水素の酸化が注目されているが, トルエンの重クロム酸ナトリウムによる酸化¹⁾ 可溶性金属塩触媒による液相加圧酸素酸化²⁾ 及び Scientific Design 社の臭化アンモニウムと Mn 塩触媒を用いる方法³⁾ 等が知られている。この中最後の方法は優秀でベンゼン以外の芳香族炭化水素はすべて容易に酸化されることが知られている。

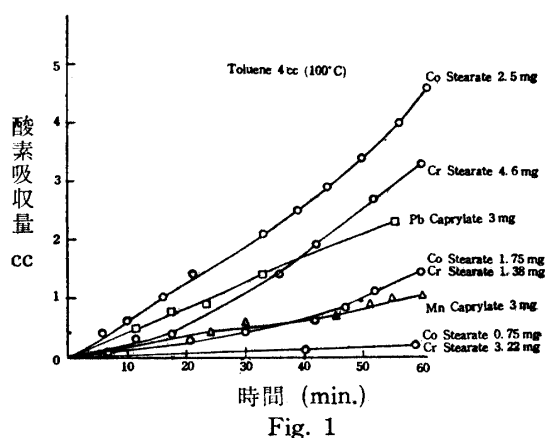
我々はトルエンの酸化において可溶性金属塩を触媒とした場合を調べ更に触媒として臭素と 1,4-ジオキサンを加えた場合 (臭素化の文献⁴⁾ はあるが酸化はない) に極めて良好な結果が得られたのでその結果を報告する。

II 実験方法

試料として使用したトルエンは市販トルエンに濃硫酸を加えて洗い後水洗し苛性ソーダで硫酸の残渣を除き水洗して後, 塩化カルシウムで脱水後蒸溜して得たものである。装置, 操作及び分析法等は前報⁵⁾ と同様である。酸素の流速は 10.2~12.0cc O₂/min. に一定にして行った。

III 実験結果

トルエン 4cc (7.52mol/l) に有機酸金属塩 3.0~4.6 mg ($1.02\sim2.66\times10^{-3}$ mol/l) をとくしたクロルベンゼン溶液 1cc を加えた場合の 100°C の酸素の吸収量と時間の関係を図示すると Fig. 1 のようになる。この図によればステアリン酸 Co(2.5mg) のときに酸素の吸収量が最大となることがわかる。ステアリン酸 Cr(4.6 mg) がこれに続いてよいが, 両者を夫々 0.75 mg, 3.22 mg 及び 1.75mg, 1.38mg 混合して触媒として用いた場合は単独の場合よりも酸素の吸収量は減少する。カプリル酸 Mn, Pb の場合が単独のステアリン酸 Cr に続くが, いずれにしても前報のキシレンの場合⁵⁾ に比して著しく



酸素の吸収量は少い。

又同じ温度 100°C においてトルエン 4cc(7.52 mol/l) にステアリン酸 Cr 4.6mg(1.02×10^{-3} mol/l) をとくしたクロルベンゼン 1cc 加えたときの酸素吸収量は 1 時間に 2.9cc (0.025mol/l) であったがこれに臭素 0.1cc(0.38 mol/l) 加えると約 4.7 倍の 13.5cc (0.118 mol/l) 吸収した。又これに 1,4-ジオキサン 0.1cc(0.225mol/l) 加え

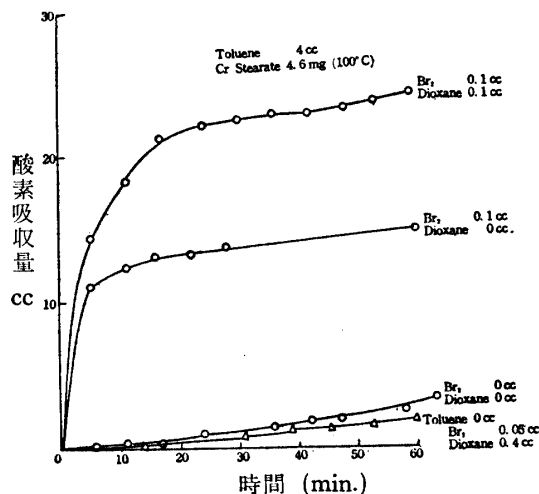
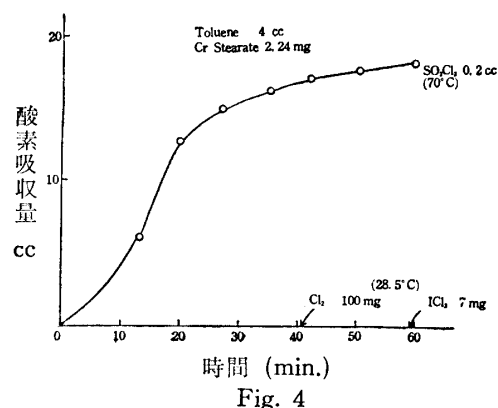
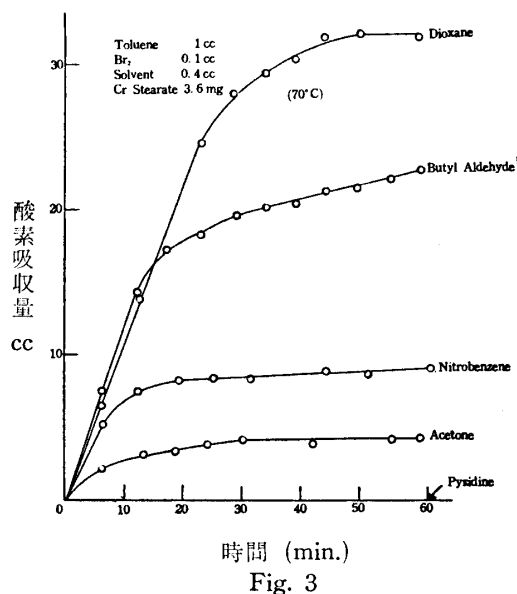


Table 1

トルエン 1cc 臭素 0.1cc ステアリン酸 Cr 3.6mg
 クロルベンゼン 3.5cc 溶媒 0.4cc 反応時間 60min. 反応温度 70°C

実験 番号	溶 媒 の 種 類	総括酸化初速度 $-\frac{d(O_2)}{dt}(\text{mol/l sec}) 10^5$	酸素吸収量 mol/l	酸生成量 (mol/l) 10^2	HPO 量 (mol/l) 10^3
52	1,4-ジオキサン	14.5	0,258	0,115	10.3
62	ブチルアルデヒド	14.3	0,183	0,078	6.9
56	ニトロベンゼン	8.77	0,072	0,010	8.6
63	アセトン	3.28	0,035	—	—
57	ピリジン	0	0	—	—

ると最初の約 7.0 倍の 20.2cc(0.174mol/l) 吸収した。(Fig. 2 参照)。然しここで 1,4-ジオキサンが酸化されている⁶⁾とも考えられるのでトルエンの代りにクロルベンゼンを用いて調べた結果 Fig. 2 の如くこの条件では吸収量は極めて少く酸化は無視してもよいと考えられた。次に 1,4-ジオキサンの代りにブチルアルデヒド、ニトロベンゼン、アセトン、ピリジンを加えて反応温度 70°C で行った実験を Fig. 3 Table 1 に示す。これらの溶媒 0.4cc にトルエン 1cc, 臭素 0.1cc, ステアリン酸 Cr 3.6 mg を溶かしたクロルベンゼン 3.5cc を加えた結果 1,4-ジオキサンが一番よく、次にブチルアルデヒドがよいが、ピリジン、アセトンのときは酸素の吸収は非常に悪く、生成酸量も 1,4-ジオキサン、ブチルアルデヒドの場合が多いことがわかる。次に同じく 70°C でトルエン 4cc に臭素の代りに塩素、三塩化沃土、チオニルクロライドを使用した Fig. 4 の如く最後のチオニルクロライドは臭素よりよくないが酸素の吸収が見られた。このことからトルエンの酸素酸化には金属塩触媒に加えるのは臭素



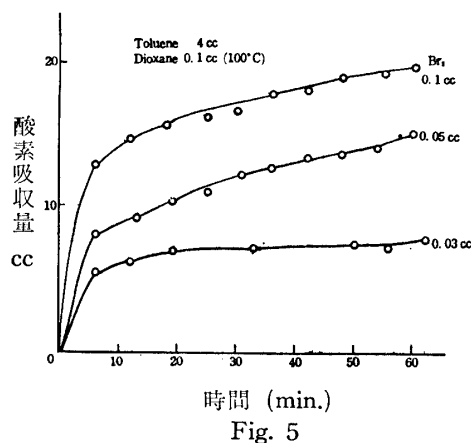
1,4-ジオキサンが良いことがわかった。次にはこれらの濃度の変化の影響について述べる。

1 臭素の濃度による影響

トルエン 4cc, 1,4-ジオキサン 0.1cc に一定にして臭

素を 0.03cc~0.1cc (その濃度は 0.141~0.375mol/l) に変化したときの 100°C における実験結果を Fig. 5 Table 2a に図示する。これによれば臭素がこの濃度範囲では濃度の高い程最初の酸素の吸収初速度はより早いとその後の吸収速度はあまり変化がない。

勿論酸素の吸収量、酸の生成量も少しではあるが、臭



素の濃度の増加と共に多くなっている。

2 1,4-ジオキサンの濃度による影響

100°C においてトルエン 4cc, ステアリン酸 Cr 3.6mg をといたクロルベンゼン 1cc, 臭素 0.05cc に一定にし, 1,4-ジオキサンを 0.1~0.4cc (その濃度 0.285~1.05mol/l) に変化した場合には Fig. 6 Table 2b に示す如くこの濃度範囲内では初速度は変わらないが, 1,4-ジオキサンの量が多い方がその後の酸素の吸収速度は大きく従って1時間以内では酸素の吸収量は大きい。生成酸量も HPO (ハイドロパーオキサイド) 量も共に同様に増大している。

又 28°C においてトルエン 4cc, ステアリン酸 Cr 2.24mg 臭素 0.1cc にして 1,4-ジオキサンを 0.2~0.8cc に変化し, クロルベンゼンを加えて全量を 5.5cc にした場合の結果を Fig. 7 Table 2c に示す。酸素の吸収量は 1,4-ジオキサン 0.4cc のとき最大となり, 酸生成量, HPO 量は 0.6cc のとき最大となっている。

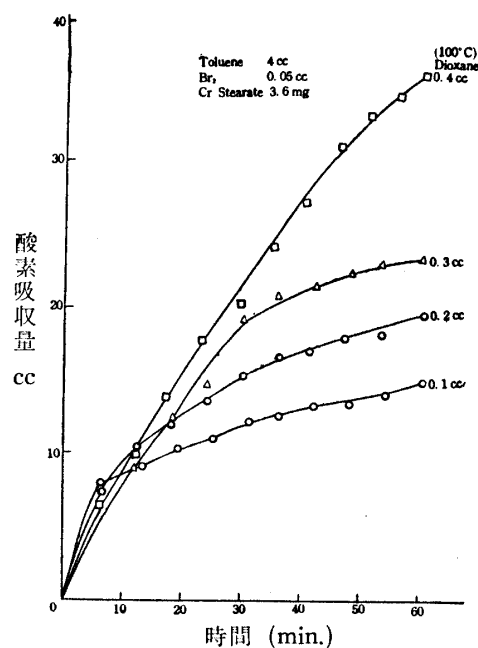


Fig. 6

Table 2 60min. 反応温度 { a. b 100°C
c 28°C
d. e 70°C

分類	実験番号	トルエン		ステアリン酸 Cr		臭素		1,4-ジオキサン		総括酸化初速度 $-\frac{d(O_2)}{dt}$ (mol/l.sec) 10^5	酸素吸収量 mol/l	酸生成量 (mol/l) 10^2	HPO量 (mol/l) 10^3
		cc	mol/l	mg	(mol/l) 10^3	cc	mol/l	cc	mol/l				
a	32	4	9.16	0	0	0.03	0.141	0.1	0.285	14.4	0.094	1.56	4.81
	31	4	9.12	0	0	0.05	0.235	0.1	0.285	11.5	0.140	1.66	—
	29	4	9.06	0	0	0.1	0.375	0.1	0.225	31.4	0.149	1.94	1.73
b	31	4	9.12	0	0	0.05	0.235	0.1	0.285	11.5	0.140	1.66	—
	33	4	7.24	3.6	0.94	0.05	0.232	0.2	0.552	8.45	0.145	3.12	2.74
	34	4	7.08	3.6	0.92	0.05	0.224	0.3	0.820	8.56	0.1675	4.32	7.56
	35	4	6.96	3.6	0.89	0.05	0.220	0.4	1.05	9.40	0.255	6.10	8.59
c	42	4	6.90	2.24	0.45	0.1	0.356	0.2	0.434	10.5	0.142	2.45	6.44
	39	"	"	"	"	"	"	0.4	0.860	11.35	0.213	2.90	6.86
	40	"	"	"	"	"	"	0.6	1.30	11.9	0.1835	4.90	7.72
	41	"	"	"	"	"	"	0.8	1.735	16.0	0.060	5.52	3.43
d	55	1	1.89	3.6	0.80	0.05	1.95	0.2	0.48	12.3	0.1885	1.47	2.57
	52	"	"	"	"	0.1	0.39	0.4	0.94	14.5	0.258	11.5	10.3
	65	"	"	"	"	0.2	0.78	0.8	1.88	10.2	0.254	16.4	14.6
	68	"	"	"	"	0.25	0.97	1.0	2.35	7.71	0.0895	—	13.7
	66	"	"	"	"	0.3	1.17	1.2	2.82	0	0	—	—
	49	"	"	"	"	0.4	1.56	1.6	3.76	0	0	—	—
e	53	0.5	0.93	3.6	0.80	0.1	0.39	0.4	0.94	12.3	0.262	12.5	13.8
	52	1	1.89	"	"	"	"	"	"	14.5	0.258	11.5	10.3
	50	2	3.78	"	"	"	"	"	"	18.3	0.314	8.10	8.14

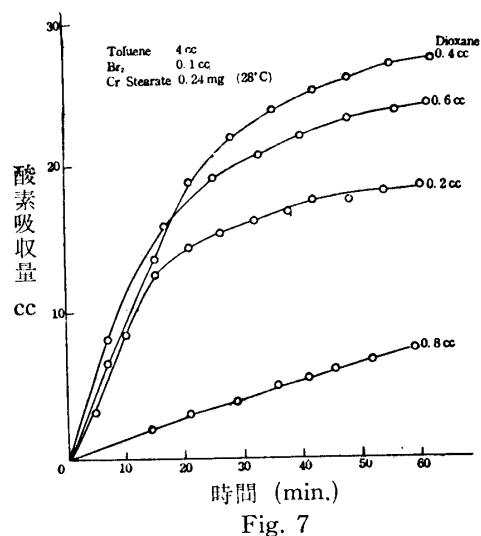


Fig. 7

3 臭素と 1,4-ジオキサン の濃度比が一定 (モル比 1 : 2.44) のときの臭素濃度の影響。

反応温度 70°C においてトルエン 1cc, ステアリン酸 Cr 3.6mg, 臭素と 1,4-ジオキサンの濃度比をクロルベンゼンを加えることにより一定 (1 : 2.44) に維持しながら臭素の濃度を变化した結果を Fig 8. Table 2d に示す。1時間の酸素吸収量は臭素 0.1cc (0.39mol/l) のとき最大である。これより臭素の量が増すと酸化誘導期間とも考えられるある一定時間, 臭素の赤色は消失せず酸素の吸収は行われないが, この色の消失と同時に酸素吸収がおり, 吸収が始まると吸収速度は早く弱まらずに進む。しかしあまり臭素の濃度が高いと時間がたっても色は消失せず吸収も行われない。

4 トルエンの濃度による影響

反応温度 70°C においてステアリン酸 Cr 3.6mg, 臭

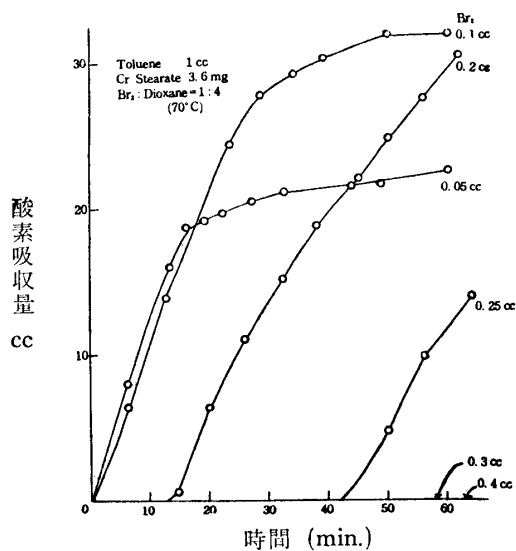


Fig. 8

素 0.1cc, 1,4-ジオキサン 0.4cc を一定にしてクロルベンゼン溶媒中でトルエンの濃度を変えた結果を Fig. 9, Table 2e に示す。酸素の吸収速度はトルエンの濃度の

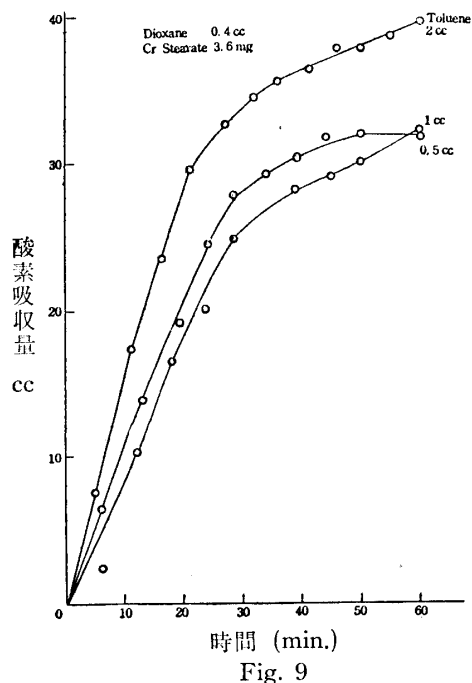


Fig. 9

高い程早い, 金属塩触媒のみのときと比べるとその影響は少い様である。事実生成酸量と HPO 量の間には大きな変化はみられなかった。

5 炭化水素の種類による影響

反応温度 70°C において o-, m-, p- キシレン及びエ

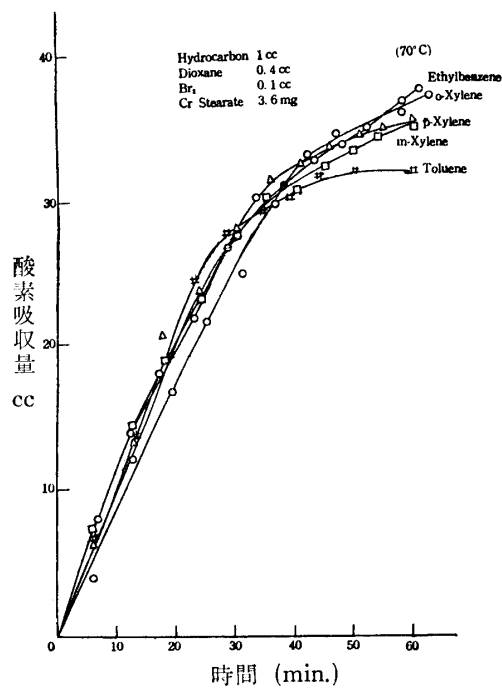


Fig. 10

Table 3. 炭化水素 1cc ステアリン酸 Cr 3.6mg 反応時間 60min.
臭素 0.1cc クロルベンゼン 3.5cc 1,4ジオキサン 0.4cc 反応温度 70°C

実験 番号	炭化水素の種類	総括酸化初速度 $-\frac{d(O_2)}{dt}$ (mol/l. sec) 10^5	酸素吸収量 mol/l	酸生成量 (mol/l) 10	HPO 量 (mol/l) 10^3
58	o-キシレン	11.5	0.320	0.162	15.6
60	m-キシレン	12.2	0.286	0.149	9.02
59	p-キシレン	12.4	0.286	0.102	6.86
61	エチルベンゼン	12.65	0.309	0.048	36.3
64	ベンゼン	—	0	—	—

チルベンゼン，ベンゼンについて各 1cc に臭素 0.1cc，1,4-ジオキサン 0.4cc，クロルベンゼン 3.5cc を加えた場合の結果は Fig. 10, Table 3 に示すようにベンゼンが全く反応しないほかは酸素の吸収速度及び吸収量，酸生成量，HPO の量はほとんど等しい結果になっている。

IV 総括

トルエンの酸素酸化反応においては有機酸金属塩触媒に加えるに臭素と 1,4-ジオキサンが優秀な触媒となることを知った。

70°C においてはその濃度は臭素は 0.39mol/l 附近で 1,4-ジオキサンは臭素の濃度の 2.44 倍附近或は少し高い濃度に最適の条件の所があると思われる。クロルベン

ゼン中のトルエンの濃度による影響はあまりなく，トルエン以外の o-, m-, p-キシレン，エチルベンゼンの酸化の容易さはトルエンと同程度であった。但しベンゼンは同じ条件では全く酸化されなかった。

文 献

- 1) R. D. Abell, *J. Chem. Soc.*, 1379 (1951)
- 2) 太田平塚，工化誌，71 (1956)
- 3) 林善世茂，化学と工業，6月号 (1957)
- 4) A. P. Terent'ev, *Chem. Abst.*, 48 4430a (1954)
ibid., 49 5484c, 12327c (1955)
- 5) 久保田，石渡，西京大学学術報告，
第2巻 第4号 71 (1957)
- 6) 浮田，小南，日化誌，75 629 (1954)
(1959年6月30日受理)